

PAT-NO: JP356041804A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 56041804 A

TITLE: SOLID ELECTROLYTE MEMBRANE AND SEPARATION OF HYDROGEN

PUBN-DATE: April 18, 1981

INVENTOR- INFORMATION:

NAME

IWAHARA, HIRONARI

YAMAJI, TEIZO

AZUMA, SHIZUO

INT-CL (IPC): C01B003/50, B01D053/22, C01G009/02, C01G057/00, C04B035/00, C25B011/04

ABSTRACT:

PURPOSE: To separate hydrogen from other gas in a mixed gas by passing the mixed gas through a solid electrolyte membrane, at a specified temp., made of perovskite type oxide contg. Sr and Ce as principal components and a specified metal.

CONSTITUTION: Airtight chambers are placed at both sides of a solid electrolyte membrane made of perovskite type crystal forming oxide contg. Sr and Ce as principal components and a metal selected from Sc, Y, Nd and Zn, and a mixture of hydrogen and other gas is introduced into one of the chambers at 100&sim;1,400&deg;C. The other chamber is then evacuated to separate pure hydrogen gas.

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)  
 ⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
 昭56-41804

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
 C 01 B 3/50  
 B 01 D 53/22  
 C 01 G 9/02  
 57/00  
 C 04 B 35/00  
 C 25 B 11/04

識別記号

厅内整理番号  
 7059-4G  
 6374-4D  
 7202-4G  
 7202-4G  
 7417-4G  
 6761-4K

⑬ 公開 昭和56年(1981)4月18日  
 発明の数 2  
 審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 固体電解質膜および水素の分離方法

山口県玖珂郡周東町差川1418-2

⑮ 特 願 昭54-113526  
 ⑯ 出 願 昭54(1979)9月6日  
 ⑰ 発明者 岩原弘育  
 烏取市湖山町南3丁目158-6  
 ⑱ 発明者 山路禎三

⑲ 発明者 東静男  
 岩国市尾津町一丁目28-2  
 ⑳ 出願人 帝人株式会社  
 大阪市東区南本町1丁目11番地  
 ㉑ 代理人 弁理士 前田純博

明細書

1. 発明の名称

固体電解質膜および水素の分離方法

2. 特許請求の範囲

1. (a)ストロンチウム、(b)セリウムおよび(c)スカンジウム、イットリウム、ネオジウムおよび亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属の酸化物より形成されたペロブスカイト型金属酸化物より主として構成され、少なくとも水素の存在する雰囲気下において水素イオンおよび電子導電性を有する固体電解質膜。  
 2. (a)ストロンチウム、(b)セリウムおよび(c)スカンジウム、イットリウム、ネオジウムおよび亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属の酸化物より形成されたペロブスカイト型金属酸化物より主として構成され、少なくとも水素の存在する雰囲気下において水素イオンおよび電子導電性を有する固体電解質膜を介して100～1400℃の温度で水素と

他のガスとの混合物から水素を分離する方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、水素の分離能を有する固体電解質膜およびその膜を用いた水素含有ガスからの水素の分離方法に関するものである。

従来、無機質膜による水素の分離に関しては、各種の金属合金膜、とりわけパラジウム-銀合金膜が知られており、これは石油クラッキングにより製造した水素の分離・精製に利用されている。

このように合金膜の利用による水素の分離においては、水素含有ガス中に含まれる他のガス、例えば酸素、イオウ、ハロゲンなどの酸化性或いは還元性ガスが高溫時に存在する場合には、金属表面がかようなガスの作用によって変化し水素分離能が長時間使用すると次第に劣化し、遂には機能しなくなる。特に最近実用化が進展されている水の熱化学的分解による水素の製造において、得られた水素含有ガスからの水素の分離・精製に前述した合金膜を高溫において使

用することは工業的に困難である。

従つて選択的水素分離能が高く、かつ簡単な方法により分離できる安定な分離膜が提供できれば、その工業的価値は大きい。

而して、この種の分離膜として用いる物質には、次の条件が要求される。即ち①選択的水素透過能の高いこと。②酸化性ガスなどによる劣化のないこと。③800°C以上の高温まで使用可能のこと。④簡単な方法にて分離できること等である。

本発明者らは、かかる諸特性を有する物質を探索して来た結果、ストロンチウムおよびセリウムを主成分とし他に或る特定の金属を含有する酸化物であつてペロスカイト型結晶を形成する酸化物が水素ガスの分離能が優れ、前述した分離膜としての特性を有していることが判明し本発明に到達した。

すなわち、本発明は(a)ストロンチウム、(b)セリウムおよび(c)スカンジウム、イットリウム、ネオジウムおよび亜鉛からなる群から選ばれた

- 3 -

特許昭56-41804(2)

少くとも一種の金属の酸化物より形成されたペロスカイト型金属酸化物より主として構成され、少くとも水素の存在する雰囲気下において水素イオンおよび電子導電性を有する固体電解質膜であり、またかかる固体電解質膜を介して100~1400°Cの温度で水素と他のガスとの混合ガスから水素を分離する方法である。

かかる本発明における固体電解質膜は、前記(a)成分(b)成分および(c)成分の金属の酸化物が互に固溶体を形成しそれによつて水素イオンおよび電子の導電性を有しているものと考えられる。

すなわち、かかる固溶体によつて、電子ホールの生成によるP型電子導電性が出現し、水素原子が該固溶体に水素イオンとして侵入するにあたつて、放出した電子は、この電子ホールによつて相殺され、該固溶体中を水素イオンとなつて移動しうると共に残存する電子ホールによつて電子も移動しうるという、いわゆる複合導電体となるために、局部電流現象により水素が固体隔膜中を選択透過しうるものと考えられる。

- 4 -

このような原理に基づく特定ガスの選択透過および水素イオンの金属酸化物内の透過現象は、例えばBi-Mo系の固体電解質膜およびLa-Y系の固体電解質膜が知られているが、本発明による固体電解質膜は、これら公知のものに比較して水素透過性が10倍以上である。

本発明における固体電解質膜を形成する固体電解質は、(a)ストロンチウム、(b)セリウム、および(c)スカンジウム、イットリウム、ネオジウムおよび亜鉛よりなる群から選ばれた少くとも一種の金属の酸化物より形成されたペロスカイト型酸化物である。

該酸化物中に含まれる(a)ストロンチウム、(b)セリウムは、金属原子として、全金属原子当り夫々3.0~7.0 mol%好ましくは4.0~6.0 mol%である。また(c)スカンジウム、イットリウム、ネオジウムおよび亜鉛からなる群より選ばれた少くとも一種の金属の含有量は、該酸化物における全金属原子当り0.5~2.5 mol%、好ましくは1~2.0 mol%である。

- 5 -

該酸化物は、種々の方法により調製することができる。その方法の1つとして(a)ストロンチウム、(b)セリウムおよび(c)スカンジウム、イットリウム、ネオジウムおよび亜鉛からなる群より選ばれた少くとも一種の金属のそれぞれの金属を含む化合物、特に後述する焼成により、酸化物に転換し得る化合物、例えば、酸化ストロンチウム、二酸化セリウム、酸化スカンジウム、酸化イットリウム等の如き酸化物、あるいは好ましくは、硝酸塩、炭酸塩、であるが他に硫酸塩、リン酸塩等の無機酸塩、醇酸塩、シユウ酸塩等の有機酸塩、塩化物、臭化物、ヨウ化物等のハロゲン化物、あるいは水酸化物を所望の割合で混合し焼成する方法がある。また上記記載のそれぞれの金属の塩或いは金属アルコートの混合水溶液を、例えばアンモニア水等のアルカリ水溶液で、加水分解するなどのいわゆる共沈法により調製した後焼成してもよい。

さらに、それぞれの金属の混合物または合金を酸化し、焼成する等の方法があげられる。

- 6 -

いずれの方法においても、本発明の固体電解質を得る場合には、通常焼成温度は、酸化雰囲気下で600～1500°C、好ましくは600～1450°Cの範囲の温度が適当である。

本発明における固体電解質中に、該固体電解質の水素イオン-電子混合導電性を損なわない限りにおいて、(a)ストロンチウム、(b)セリウム、(c)スカンジウム、イットリウム、ネオジウムおよび亜鉛以外の金属等の不純物を含有していくともさしつかえない。

本発明における、固体電解質は、前記記載の調製方法によつて得られた酸化物を成膜してもよく、あるいは、酸化物の調製と成膜を兼ねた方法をとることもできる。このような成膜方法としては、例えば、ペレット、シート状等の固体物を切断、研磨等の機械的加工により、成膜してもよく、粉末状のものを、加圧成形あるいは、ペーストにして、多孔性支持体上に塗布し、焼結させてもよい。

さらに、真空蒸着法、反応性スパッタリング

- 7 -

特開昭56-41804(3)

法、化学気相蒸着法(C.V.D法)、化学スプレー法、合金メフキの酸化等の成膜方法があげられる。さらに成形の際に、必要に応じて、充てん剤、補強材等を用いてもよく、また該固体電解質膜を気体分離用膜として、用いる場合、単独で用いてもよく、また必要に応じて、多孔性支持体を用いた複合膜としても使用できる。

該多孔性支持体としては、ステンレス、ブロンズ等の多孔性金属板または焼結体並びにこれらの複合体、多孔性シリカアルミナ、多孔性アルミナ、多孔性マグネシア等の多孔性酸化物焼結体、酸化ホウ素等の酸化物焼結体、酸化ケイ素等の炭化物焼結体等があげられる。上記記載の成膜方法によつて得られる固体電解質膜の膜厚は、通常 $10^{-3} \sim 10^4 \mu$ 、好ましくは $10^{-3} \sim 10^3 \mu$ の範囲が適当であり、該固体電解質膜を、水素分離用膜として、用いる場合、分離した、水素が特に高純度であることを必要としない場合は、多少の通気孔を有していても良い。本発明における、固体電解質は、水素イオン

- 8 -

導電性および電子導電性を有することから、水素を含有する混合気体中の水素を選択的に分離する気体分離用膜として使用できる。例えば、該固体電解質の両側に気密室を設け、一方の室に水素ガスを含有する混合気体を供給し、その水素分圧よりも他室の水素分圧が低くなるように両室の条件を設定することにより高純度の水素ガスを容易に得ることができる。該固体電解質を水素分離用膜として使用する温度は通常100～1400°C好ましくは200～1200°C、特に好ましくは400～1000°Cである。

かかる本発明の水素分離方法は、石油クラッキング水素の精製工程のみならず、各種熱化学的水分解による生成水素の精製・分離にも有効である。しかも本発明の固体電解質は、安定性が良好で、かつ高温における水素分離能が極めて高いことが認められた。

以下実施例をあげて本発明を記述するが、これらに限定されるものではない。尚実施例中の“部”とあるのは“重量部”を意味する。

- 9 -

#### 実施例 1

炭酸ストロンチウム3.691部、二酸化セリウム4.088部および酸化スカンジウム0.086部を混合粉碎し、1430°Cで5時間焼成して得た直徑13mm厚さ0.1mmの薄片を隔膜とし、該隔膜を隔てて、両側に気密室を設け、900°Cにおいて、一方の室に水素-水蒸気混合ガスを導き、他室を1.0 torrで吸引することにより3.1 mL/hrの純水素ガスを得ることができた。

#### 実施例 2～4

実施例1において酸化スカンジウムの代わりに表1の如き(c)化合物を所定量、用いて以下実施例1と同様にして、隔膜を作成し、水素の透過量を測定した結果を、表1に示す。

表 1

実施例No.	(c) 化合物	添加量部	水素透過量(mL/hr)
2	酸化イットリウム	0.281	3.0
3	酸化ネオジウム	0.420	2.6
4	酸化亜鉛	0.102	2.5

- 10 -

表中の実施例2および3においては二酸化セリ  
ウムの使用量は3.873部であった。

特開昭56-41804(4)

特許出願人 帝人株式会社

代理人弁理士 前田純博

- 11 -